

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 004 895
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 79100982.2

(51) Int. Cl.²: **C 07 D 317/62**
A 01 N 9/28, C 07 D 317/64

(22) Anmeldetag: 31.03.79

(30) Priorität: 15.04.78 DE 2816474

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.10.79 Patentblatt 79 22

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT NL SE

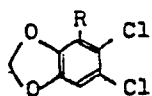
(71) Anmelder: **BAYER Aktiengesellschaft**
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen Bayerwerk
D-5090 Leverkusen 1(DE)

(72) Erfinder: **Mues, Volker, Dr.**
Maréestrasse 61
D-5600 Wuppertal 1(DE)

(72) Erfinder: **Behrenz, Wolfgang, Dr.**
Untergründemich 14
D-5063 Overath(DE)

(54) **Dichlorbenzodioxolderivate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Synergisten in Insektiziden und akariziden Mitteln.**

(57) Es wurden die neuen Dichlorbenzodioxolderivate der Formel (I)



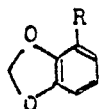
(I)

in welcher

R für Alkyl, Alkenyl, Aralkyl, Aryl, O-Alkyl, O-Alkenyl, O-Aralkyl oder O-Aryl steht,

gefunden.

Man erhält die neuen Dichlorbenzodioxolderivate, wenn man Benzodioxolderivate der Formel (Ia)



(Ia)

mit Sulfurylchlorid umgesetzt.

Es wurde außerdem gefunden, daß die neuen Dichlorbenzodioxolderivate der Formel (I) die Wirkung von Carbamaten und/oder Carbonsäureestern und/oder Phosphorsäureestern und/oder Halogenalkanen synergistisch beeinflussen.

EP 0 004 895 A2

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Rt/Th
Typ Ia

Dichlorbenzodioxolderivate, Verfahren zu ihrer Herstellung
und ihre Verwendung als Synergisten in insektiziden und
akariziden Mitteln

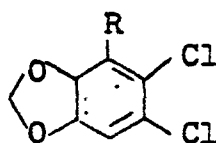
Die Erfindung betrifft neue Dichlorbenzodioxolderivate,
ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwen-
dung als Synergisten in insektiziden und akariziden
Mitteln.

- 5 Es ist bereits bekannt, daß die folgenden Wirkstoffe
bzw. Wirkstoffgruppen pestizide, insbesondere insek-
tizide und akarizide Eigenschaften besitzen:

- A) Carbamate, wie z.B. das 2-iso-Propoxy-phenyl-N-
methyl-carbamate, 3,4,5-Trimethyl-phenyl-N-methyl-carb-
10 amat, 1-Naphthyl-N-methyl-carbamate, 2,3-Dihydro-2,2-
dimethyl-7-benzofuranyl-N-methyl-carbamate, 2-(1,3-Diox-
olan(2)yl-phenyl)-N-methyl-carbamate und 2,2-Dimethyl-
1,3-benzodioxol(4)yl-N-methyl-carbamate,

- B) Carbonsäureester, wie z.B. 2,3,4,5-Tetrahydro-phthalimido-methyl-chrysanthemat und (5-Benzyl-3-furyl)-methyl-2,2-dimethyl-3-(2-methyl-propenyl)-cyclopropancarboxylat,
- 5 C) Phosphorsäureester, wie z.B. O,O-Dimethyl-O-(2,2-dichlorvinyl)-phosphorsäureester und
- D) Halogenalkane, wie z.B. 1,1,1-Trichlor-2,2-bis-(4-methoxyphenyl)-äthan und 1,1,1-Trichlor-2,2-bis(4-chlorphenyl)-äthan.
- 10 Weiterhin sind synergistische Mischungen von Carbamaten, z.B. 2-iso-Propoxy-phenyl-N-methylcarbamate oder von Phosphorsäureestern, z.B. O,O-Diäthyl-O-(2-iso-propyl-4-methylpyrimidin(6)yl)-thionophosphorsäureester oder
- 15 Piperonyläthern, wie z.B. $\mathcal{L}$ -(2-(2-Butoxy-äthoxy)-äthoxy)-4,5-methylenedioxy-2-propyl-toluol, bekannt (vergleiche Bull. Org. mond. Santé/Bull. Wld. Hlth Org. 1966, 35 691-708; Schrader, G.: Die Entwicklung neuer insektizider Phosphorsäureester 1963, S. 158). Doch ist die
- 20 Wirksamkeit dieser synergistischen Wirkstoffkombination nicht befriedigend. Eine gewisse praktische Bedeutung hat bisher nur das $\mathcal{L}$ -(2-(2-Butoxy-äthoxy)-äthoxy)-4,5-methylenedioxy-2-propyl-toluol erlangt.

Es wurden nun die neuen Dichlorbenzodioxolderivate der
25 Formel (I)



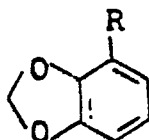
(I)

in welcher

R für Alkyl, Alkenyl, Aralkyl, Aryl, O-Alkyl,
O-Alkenyl, O-Aralkyl oder O-Aryl steht,

gefunden.

- 5 Weiter wurde gefunden, daß man die neuen Dichlorbenzodioxolderivate der Formel I erhält, wenn man Benzodioxolderivate der Formel (I a)



(I a)

in welcher

- 10 R die oben angegebene Bedeutung hat,

mit Sulfurylchlorid, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umgesetzt.

Es wurde außerdem gefunden, daß die neuen Dichlorbenzodioxolderivate der Formel I in Kombination mit

- 15 A) Carbamaten und/oder
B) Carbonsäureestern, einschließlich der natürlichen sowie synthetischen Pyrethroide, und/oder
C) Phosphorsäureestern und/oder

D) Halogenalkanen

eine besonders hohe insektizide und akarizide Wirkung aufweisen.

Die synergistische Wirkung der Verbindungen der allgemeinen Formel I zeigt sich bevorzugt bei

A) Carbamaten der allgemeinen Formel (II)



in welcher

10 R^1 für Aryl, einen Heterocyclus oder einen Oximrest steht,

R^2 für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht und

15 R^3 für Alkyl, Alkylcarbonyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, der gegebenenfalls auch durch Hydroxy oder Methylthio substituiert sein kann, oder den Rest -S-Z steht, wobei

20 Z für einen gegebenenfalls durch Halogen substituierten aliphatischen Rest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere CCl_3 und CF_3 sowie für gegebenenfalls bevorzugt durch Nitril, Halogen, insbesondere Chlor, Methyl, Trihalogenmethyl, Tri-

fluormethylmercapto oder Nitro substituierten Arylrest, insbesondere Phenyl, oder für Methoxycarbonyl oder für den Rest $-W-SO_2-N-\overset{1}{R}^4$ steht, wobei

5 W für Alkyl, Halogenalkyl oder Alkylamino, Dialkylamino oder einen gegebenenfalls bevorzugt durch Halogen, Trihalogenmethyl, Nitril, Methyl oder Nitro substituierten Arylrest steht.

Besonders bevorzugt sind Carbamate der Formel I1, worin

10 R¹ für Phenyl oder Naphthyl steht, die gegebenenfalls substituiert sind durch Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkylmercapto oder Alkylthioalkyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Dialkylamino, Dialkenylamino mit bis zu 3 Kohlenstoffatomen je Alkyl- bzw. Alkenylteil, Halogen, insbesondere Chlor, Dioxolanyl oder den Rest $-N=CH-N(C_{1-4}\text{-Alkyl})_2$ steht.

Weiterhin sind besonders bevorzugt Carbamate der Formel II, worin

20 R¹ für 2,3-Dihydrobenzofuranyl, Benzodioxol, Benzothienyl, Pyrimidinyl oder Pyrazolyl steht, die gegebenenfalls durch Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl, oder durch Dialkylaminogruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen je Alkylteil substituiert sind.

25 Weiterhin sind besonders bevorzugt Carbamate der allgemeinen Formel II, worin R¹ für einen Rest der Formel (II a)





steht, in welcher

R^4 und R^5 gleich oder verschieden sind und für Alkyl,
 Cycloalkyl, Alkenyl, Alkynyl, Alkoxy, Alkylmercapto,
 5 Alkoxycarbonyl, Carbonylamid, Alkylmercaptoalkyl,
 mit jeweils bis zu 5 Kohlenstoffatomen, Nitril,
 Aryl, insbesondere Phenyl, einen gegebenenfalls
 substituierten heterocyclischen Rest oder für
 Alkyl, das durch einen heterocyclischen Rest sub-
 10 stituiert ist oder gemeinsam einen gegebenenfalls
 durch C_{1-4} -Alkyl substituierten Dioxolanyl- oder
 Dithiolanylrest stehen.

Besonders erwähnt seien folgende Carbamate der Formel II:
 2-Methylphenyl-, 2-Äthylenphenyl-, 2-n-Propylphenyl-,
 15 2-Methoxyphenyl-, 2-Äthoxyphenyl-, 2-iso-Propoxyphenyl-,
 4-Methylphenyl-, 4-Äthylphenyl-, 4-n-Propylphenyl-,
 4-Methoxyphenyl-, 4-Äthoxyphenyl-, 4-n-Propoxyphenyl-,
 3,4,5-Trimethylphenyl-, 1-Naphthyl-, 2,3-Dihydro-2,2-
 dimethyl-7-benzofuranyl-, 2-(1,3-Dioxolan(2)yl-phenyl)-
 20 bzw. 2,2-Dimethyl-1,3-benzodioxol(4)yl-N-methyl-carb-
 amat und die entsprechenden -N-methyl-N-acetyl-, -N-
 methyl-N-trifluormethylthio-, -N-methyl-N-dichlormono-
 fluormethylthio- bzw. -N-methyl-N-dimethylaminothio-
 carbamate.

Weiter zeigt sich die synergistische Wirkung der Verbindungen der allgemeinen Formel I bevorzugt bei

B) Carbonsäureestern der allgemeinen Formel (III)



5 in welcher

R^6 für Alkyl, Aralkyl, Aryl oder Cycloalkyl steht, die gegebenenfalls substituiert sein können,

R^7 für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Alkinyl, Nitril steht und

10 R^8 für Aryl oder einen Heterocyclus steht, oder gemeinsam mit R^7 einen gegebenenfalls substituierten Cyclopentenonring bildet.

Besonders bevorzugt sind Carbonsäureester, in denen R^6 für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, das gegebenenfalls durch gegebenenfalls halogensubstituiertes Phenyl substituiert ist, Cyclopropyl, das gegebenenfalls durch Alkyl, Alkenyl, Halogenalkyl oder Halogenalkenyl mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen substituiert ist, oder für Phenyl, das gegebenenfalls durch Halogen substituiert ist, steht. Bevorzugt sind Carbonsäureester, in denen R^7 für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und bis zu 4 Halogenatomen, Nitril oder Äthynyl steht.

Weiter sind besonders bevorzugt Carbonsäureester, in denen R⁸ für Phenyl steht, das gegebenenfalls durch C₁₋₄-Alkyl, Halogen, insbesondere Fluor oder Chlor, gegebenenfalls halogen- oder methyl-substituiertes

5 Phenoxy, gegebenenfalls substituiertes Benzyl substituiert ist, ferner für Furanyl, Tetrahydrophthalimido, Benzodioxol, die gegebenenfalls durch Halogen, insbesondere Chlor, Alkyl oder Alkenyl mit bis zu 4-Kohlenstoffatomen oder Benzyl substituiert sind, steht, und

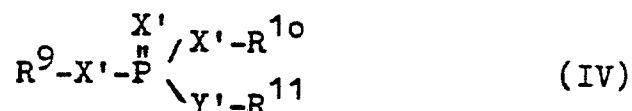
10 ferner für Cyclopentanon steht, das gegebenenfalls durch C₁₋₄-Alkyl, Furfuryl, C₁₋₅-Alkenyl substituiert ist.

Im einzelnen seien genannt:

15 Essigsäure-(1-(3,4-dichlorphenyl)-2,2,2-trichloräthyl)-ester, 2,3,4,5-Tetrahydrophthalimidomethylchrysanthemat und (5-Benzyl-3-furyl)-methyl-2,2-dimethyl-3-(2-methylpropenyl)-cyclopropancarboxylat. Weiter sind besonders bevorzugt die natürlich vorkommenden Pyrethroide.

20 Weiter zeigt sich die synergistische Wirkung der Verbindungen der allgemeinen Formel I bevorzugt bei

C) Phosphorsäureestern der allgemeinen Formel IV



in welcher

X' unabhängig voneinander für O oder S steht und

Y' für O, S, -NH- oder für eine direkte Bindung zwischen dem zentralen P-Atom und dem R¹¹ steht und

5 R⁹ und
R¹⁰ gleich oder verschieden sind und für Alkyl oder Aryl stehen,

10 R¹¹ für Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Aralkyl, Alkenyl, Dioxanyl, oder einen Oximrest oder für den gleichen Rest steht, an den es gebunden ist.

Besonders bevorzugt sind Phosphorsäureester, in denen

R⁹
und
R¹⁰ gleich oder verschieden sind und für C₁₋₄-Alkyl oder Phenyl stehen,

15 R¹¹ für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, das gegebenenfalls durch Halogen, Hydroxyl, Nitril, gegebenenfalls halogensubstituiertes Phenyl, Carboxylamid, Sulfonylalkyl, Sulfoxyalkyl, Carbonylalkyl, Alkoxy, Alkylmercapto, Alkoxy-carbonyl, substituiert ist, für Alkenyl mit bis zu 4 Kohlenstoff-
20 atomen, das gegebenenfalls durch Halogen, gegebenenfalls halogensubstituiertes Phenyl oder Alkoxy-carbonyl substituiert ist, oder für den Oximrest der allgemeinen Formel



wobei R^4 und R^5 die oben angegebene Bedeutung besitzen, insbesondere jedoch für Cyan oder Phenyl stehen,

R^{11} steht ferner für Dioxanyl, das durch denselben
 5 Rest substituiert ist, an den R^{11} gebunden ist, oder R^{11} steht für den gleichen Rest, an den er gebunden ist, oder R^{11} steht für Phenyl, das gegebenenfalls durch Methyl, Nitro, Nitril, Halogen, Methylthio substituiert ist; R^{11} steht außerdem
 10 besonders bevorzugt für gegebenenfalls durch C_{1-4} -Alkyl, Halogen substituierte Heteroaromaten, wie Pyridin, Chinolin, Chinoxalin, Pyrimidin, Diazinon, Benzo-1,2,4-triazin.

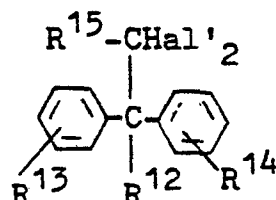
Im einzelnen seien genannt:

15 0,0-Dimethyl- bzw. 0,0-Diäthyl-O-(2,2-dichlor- bzw. 2,2-dibromvinyl)-phosphorsäureester,
 0,0-Diäthyl-O-(4-nitro-phenyl)-thionophosphorsäureester,
 0,0-Dimethyl-O-(3-methyl-4-methylthio)-thionophosphorsäureester,
 20 0,0-Dimethyl-O-(3-methyl-4-nitro)-thionophosphorsäureester,
 O-Äthyl-S-n-propyl-O-(2,4-dichlorphenyl)-thionophosphorsäureester,
 O-Äthyl-S-n-propyl-O-(4-methylthio-phenyl)-thionophosphorsäureester,
 25 0,0-Dimethyl-S-(4-oxo-1,2,3-benzotriazin(3)yl-methyl)-thionothiolphosphorsäureester,

- O-Methyl-O-(2-iso-propyl-6-methoxy-pyrimidin(4)yl)-
thionomethanphosphonsäureester,
O,O-Diäthyl-O-(2-iso-propyl-6-methyl-pyrimidin(4)yl)-
thionophosphorsäureester,
5 O,O-Diäthyl-O-(3-chlor-4-methyl-cumarin(7)yl)-thiono-
phosphorsäureester,
O,O-Dimethyl-2,2,2-trichlor-1-hydroxy-äthan-phosphon-
säureester,
O,O-Dimethyl-S-(methylcarbamoylmethyl)-thionophosphor-
10 säureester.

Weiter zeigt sich die synergistische Wirkung der Verbindungen der allgemeinen Formel I bevorzugt bei

D) Halogenalkanen der Formel



(v)

15 in welcher

Hal' für Chlor oder Brom und

R¹² für Wasserstoff oder Hydroxyl stehen,

R¹³

und

20 R¹⁴ gleich oder verschieden sind und für Halogen, Alkyl
oder Alkoxy und

R¹⁵ für Wasserstoff oder Halogen stehen.

Besonders bevorzugt sind Halogenalkane, in denen

R¹² Wasserstoff oder Hydroxyl bedeutet,

R¹³

5

und

R¹⁴ für gleiches Halogen, Alkyl bzw. Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen je Alkyl- bzw. Alkoxyrest stehen und

R¹⁵ Halogen bedeutet.

10

Im einzelnen seien genannt:

1,1,1-Trichlor-2,2-bis(4-chlor- bzw. 4-methoxyphenyl)-äthan-, 1,1-Trichlor-2-hydroxy-2,2-bis(4-chlorphenyl)-äthan und 1,1-Dichlor-2,2-bis(4-äthylphenyl)-äthan.

15

Überraschenderweise ist die insektizide und/oder akarizide Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen wesentlich höher als die Wirkung der Einzelkomponenten bzw. die Summe der Wirkungen der Einzelkomponenten. Sie ist ferner wesentlich höher als die Wirkung der bereits bekannten Wirkstoffkombination aus 2-iso-Propoxyphenyl-N-methyl-carbamat und Piperonylbutoxyd. Außerdem zeigen die erfindungsgemäß verwendbaren Benzodioxol-Derivate ausgezeichnete synergistische Wirksamkeit nicht nur bei einer Wirkstoffklasse, sondern bei Wirkstoffen aus den verschiedensten chemischen Stoffgruppen.

20

Somit stellen die erfindungsgemäßen Benzodioxol-Derivate und die sie enthaltenden synergistischen Mischungen eine wertvolle Bereicherung der Technik dar.

5 Die für die erfindungsgemäße Kombination zu verwendenden Synergisten sind durch die Formel I allgemein definiert. Vorzugsweise steht darin jedoch

- R für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen je Alkylrest,
- 10 für geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen je Alkenylrest,
- für Benzyl und Phenyl,
- für geradkettiges oder verzweigtes O-Alkyl mit 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen je Alkylrest,
- 15 für geradkettiges oder verzweigtes O-Alkenyl mit 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen je Alkenylrest,
- 20 für Benzyloxy und Phenoxy.

Als Beispiele seien im einzelnen genannt:

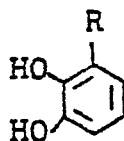
3-Methyl-, 3-Äthyl-, 3-n-Propyl-, 3-iso-Propyl-, 3-n-Butyl-, 3-iso-Butyl-, 3-sek.-Butyl-, 3-tert.-Butyl-, 3-Propen(2)yl-, 3-(2-Methyl-propen(2)yl)-, 3-Buten(2)yl-, 3-Benzyl- und 3-Phenyl-

25

- 4,5-dichlor-1,2-methyendioxybenzol sowie
 3-Methoxy-, 3-Äthoxy-, 3-n-Propoxy-, 3-iso-Propoxy-,
 3-n-Butoxy-, 3-iso-Butoxy-, 3-sek.-Butoxy-, 3-tert.-
 Butoxy-, 3-Propen(2)oxy-, 3-(2-Methyl-propen(2)oxy)-,
 5 3-Buten(2)oxy-, 3-Benzyl- und 3-Phenoxy-4,5-dichlor-
 1,2-methyendioxybenzol.

Die als Ausgangsprodukte zur Herstellung der erfindungs-
 gemäßen Produkte zu verwendenden Benzodioxole der Formel
 I a sind teilweise bekannt.

- 10 Sie können auf bekannte Weise durch Umsetzung von teil-
 weise bekannten Brenzkatechinderivaten der Formel (I b)



(I b)

in welcher R die oben angegebene Bedeutung hat,

- mit Dihalogenmethanen, wie z.B. Bromchlormethan, in Gegen-
 15 wart eines Säureakzeptors und eines Verdünnungsmittels
 hergestellt werden.

Als Beispiele für die Ausgangsprodukte der Formel I a
 seien genannt:

- 3-Methyl-, 3-Äthyl-, 3-n-Propyl-, 3-iso-Propyl-, 3-n-Butyl-,
 20 3-iso-Butyl-, 3-sek.-Butyl- und 3-tert.-Butyl-, 3-Propen-
 (2)yl-, 3-(2-Methyl-propen(2)yl)-, 3-Buten(2)yl-, 3-Benzyl-
 und 3-Phenyl-1,2-methyendioxybenzol sowie 3-Methoxy-,
 3-Äthoxy-, 3-n-Propoxy-, 3-iso-Propoxy-, 3-n-Butoxy-,
 3-iso-Butoxy-, 3-sek.-Butoxy-, 3-tert.-Butoxy-, 3-Propen-
 25 (2)oxy-, 3-(2-Methyl-propen(2)oxy)-,

3-Buten(2)oxy-, 3-Benzyloxy- und 3-Phenoxy-1,2-methylen-dioxybenzol.

Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen wird gegebenenfalls unter Verwendung geeigneter Verdünnungsmittel durchgeführt. Als solche kommen
5 praktisch alle inerten organischen Solventien infrage. Hierzu gehören insbesondere aliphatische und aromatische, gegebenenfalls chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlor-
10 kohlenstoff, Chlorbenzol und Dichlorbenzol.

Die Reaktionstemperaturen können in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 0 und 100°C, vorzugsweise zwischen 20 und 80°C. Die Umsetzung wird im allgemeinen bei Normaldruck durchgeführt.

15 Zur Durchführung des Verfahrens setzt man im allgemeinen je Mol Benzodioxolderivat zwischen 2 und 4 Mol, vorzugsweise zwischen 2,2 und 3 Mol Sulfurylchlorid ein. Im allgemeinen werden die beiden Reaktionspartner in einem der angegebenen Verdünnungsmittel bei den angegebenen
20 Temperaturen eingesetzt.

Die Aufarbeitung erfolgt durch Waschen der Reaktionsmischung mit Wasser, Trocknen der organischen Phase und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum. Das im Rückstand verbleibende Rohprodukt wird durch Vakuumdestillation bzw. durch Umkristallisation gereinigt.
25

Zur Charakterisierung der Produkte dient der Brechungsindex oder der Siedepunkt bzw. der Schmelzpunkt.

Die Wirkstoffkombinationen eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblütertoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und
5 Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

- 10 Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.
Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*.
Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*
Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigera immaculata*.
15 Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.
Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.
Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa spp.*, *Locusta*
20 *migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.
Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.
Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes spp.*
Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Phylloxera vastatrix*,
25 *Pemphigus spp.*, *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus spp.*, *Linognathus spp.*
Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. *Trichodectes spp.*, *Damalinae spp.*
Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips*
30 *fermoralis*, *Thrips tabaci*.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Eurygaster spp.,
Dysdercus intermedius, Piesma quadrata, Cimex lectularius,
Rhodnius prolixus, Triatoma spp.

Aus der Ordnung der Homoptera z.B. Aleurodes brassicae,

- 5 Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii,
Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Doralis
fabae, Doralis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus
arundinis, Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli,
Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelis bilobatus,
10 Nephotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae,
Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella
aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp. Psylla spp.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Pectinophora

- gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatobia brumata,
15 Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella
maculipennis, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea,
Lymantria spp. Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis
citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp. Earias
insulana, Heliothis spp., Laphygma exigua, Mamestra
20 brassicae, Panolis flammea, Prodenia litura, Spodoptera
spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris
spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella,
Galleria mellonella, Cacoecia podana, Capua reticulana,
Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona mag-
25 nanima, Tortrix viridana.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum,
Rhizophorthera dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides
obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa
decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp.,

- 30 Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria
spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus
spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus,
Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp.,

- Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, 5 Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica.
- Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.
- Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., 10 Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, 15 Dacus oleae, Tipula paludosa.

- Die Wirkstoffkombinationen können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Schäume, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Aerosole, Suspensions- 20 Emulsionskonzentrate, Saatgutpuder, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brennsätzen, wie Räucherpatronen, -dosen, -spiralen u.ä. sowie ULV-Kalt- und Warmnebel- 25 Formulierungen.

- Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenen- 30 falls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln,

also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder
schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von
Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lö-
sungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als
5 flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage:
Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlo-
rierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasser-
stoffe, wie Chlorbenzole, Chloräthylene oder Methylen-
chlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan
10 oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol
oder Glycol sowie deren Äther und Ester, Ketone, wie Aceton,
Methyläthylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon,
stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Di-
methylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen
15 Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssig-
keiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter
Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgas, wie
Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff
und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen in Frage:
20 z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum,
Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde
und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kiesel-
säure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe
für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktio-
25 nierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims,
Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus an-
organischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus
organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Mais-
kolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schauer-
30 zeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und
anionische Emulgatoren, wie Polyoxyäthylen-Fettsäure-
Ester, Polyoxyäthylen-Fettalkohol-Äther, z.B. Alkylaryl-
polyglykol-äther, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Aryl-
sulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel
35 kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methyl-
cellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat.

- 5 Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azol-Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.
- 10 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoffkombination, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen erfolgt in Form ihrer handelsüblichen Formulierungen

- 15 und/oder den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen

20 kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

- 25 Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnen sich die Wirkstoffkombinationen durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekalkten Unterlagen aus.

Beispiel ALT₁₀₀-Test

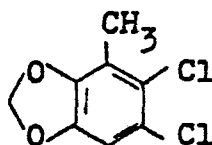
Testtiere: Phosphorsäureesterresistente *Musca domestica*
(Stamm Weymanns)

5 Lösungsmittel: Aceton

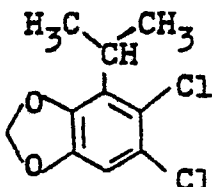
Von den Wirkstoffen, Synergisten und Gemischen aus Wirkstoffen und Synergisten werden Lösungen hergestellt und 2,5 ml davon in Petrischalen auf Filterpapierscheiben von 9,5 cm Durchmesser pipetiert. Das Filterpapier saugt die
10 Lösungen auf. Die Petrischalen bleiben so lange offen stehen, bis das Lösungsmittel vollständig verdunstet ist. Anschließend gibt man 25 Testtiere in die Petrischalen und bedeckt sie mit einem Glasdeckel.

Der Zustand der Testtiere wird bis zu 6 Stunden laufend
15 kontrolliert. Es wird diejenige Zeit ermittelt, die für eine 100 %ige knock down-Wirkung erforderlich ist. Wird die LT₁₀₀ nach 6 Stunden nicht erreicht, wird der % Satz der knock down gegangenen Testtiere festgestellt.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen
20 der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 1,2,3,4,5

HerstellungsbeispieleBeispiel 1:

- 21,8 g (0,16 Mol) 3-Methyl-1,2-methylenedioxybenzol und
 45,7 g (0,384 Mol) Sulfurylchlorid werden in 200 ml
 5 Methylenchlorid zwei Stunden unter Rückfluß zum Sieden
 erhitzt und gerührt. Dann wird die Lösung abgekühlt
 und nacheinander mit Wasser und Natriumhydrogencarbonat-
 lösung gewaschen. Die organische Phase wird getrocknet,
 das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand durch
 10 Verreiben mit Äther/Petroläther (2:1) zur Kristalli-
 sation gebracht.
 Ausbeute 21 g (64 % der Theorie), Schmelzpunkt 102°C.

Beispiel 2:

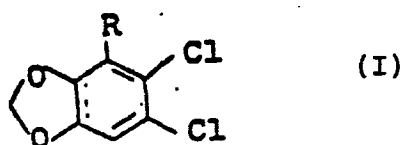
- 32,8 g (0,2 Mol) 3-iso-Propyl-1,2-methylenedioxybenzol
 15 und 57 g (0,48 Mol) Sulfurylchlorid werden in 250 ml
 Methylenchlorid zwei Stunden unter Rückfluß zum Sieden
 erhitzt und gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung
 mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Das Lösungs-
 mittel wird abgezogen und das zurückbleibende Rohprodukt
 20 durch Vakuumdestillation gereinigt.
 Ausbeute 39,6 g (85 % der Theorie), Siedepunkt 138°C/5
 Torr.

Analog Beispiel 1 oder 2 können folgende Verbindungen hergestellt werden:

Bei- spiel Nr.	R	Ausbeute (% der Theorie)	Brechungsindex (n_D^{20}) bzw. Schmelzpunkt ($^{\circ}\text{C}$)
3	iso-Butyl	92	1,5438
4	Methoxy	64	80
5	Äthoxy	47	74

Patentansprüche

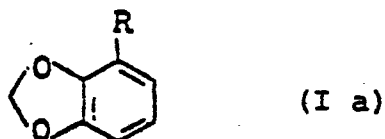
1. Dichlorbenzodioxolderivate der Formel (I)



in welcher

5 R für Alkyl, Alkenyl, Aralkyl, Aryl, O-Alkyl,
O-Alkenyl, O-Aralkyl oder O-Aryl steht.

2. Verfahren zur Herstellung der Dichlorbenzodioxol-
derivate der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch ge-
kennzeichnet, daß man Benzodioxolderivate der
10 Formel (I a)



in welcher

R die oben angegebene Bedeutung hat,

15 mit Sulfurylchlorid, gegebenenfalls in Gegenwart
eines Verdünnungsmittels, umgesetzt.

3. Insektizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Wirkstoffkombination bestehend aus Dichlorbenzodioxolderivaten der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1
- 5 und
- A) Carbamaten und/oder
- B) Carbonsäureestern, einschließlich der natürlichen sowie synthetischen Pyrethroide, und/oder
- C) Phosphorsäureestern und/oder
- 10 D) Halogenalkanen.
4. Insektizide Mittel gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß in der Wirkstoffkombination das Gewichtsverhältnis von Benzodioxolderivaten zu Wirkstoffen zwischen 0,1 : 10 und 10 : 0,1 liegt.
- 15 5. Verfahren zur Bekämpfung von Insekten, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Wirkstoffkombination gemäß Anspruch 3 oder 4 auf Insekten und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
- 20 6. Verwendung von Wirkstoffkombinationen gemäß Anspruch 3 oder 4 zur Bekämpfung von Insekten.
7. Verfahren zur Herstellung von insektiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Wirkstoffkombination gemäß Anspruch 3 oder 4 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.